

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-236809

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 09-331007

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.1997

(72)Inventor : ISHII YOSHITO
NISHIDA TATSUYA
FUJITA ATSUSHI
YAMADA KAZUO

(30)Priority

Priority number : 08348406 Priority date : 26.12.1996 Priority country : JP

(54) GRAPHITE GRAIN, ITS PRODUCTION, GRAPHITE PASTE USING GRAPHITE GRAIN, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS PRODUCTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a graphite grain appropriate to a lithium secondary battery, the negative electrode for a lithium secondary battery using the graphite grain and a lithium secondary battery.

SOLUTION: The volume of the pores of the graphite grains having 102 to 106 μ m size is controlled to 0.4 to 2.0cc/g and the volume of the pores of the grains having 1 \times 102 to 2 \times 106 μ m; to 0.08 to 0.44cc/g. The graphite grain is produced by admixing 1 to 50wt.% graphitization catalyst with a graphitizable aggregate or a binder graphitizable with graphite, calcining and then crushing the admixture. The graphite paste is produced by admixing an org. binder and a solvent with a graphite grain or the graphite grain produced by this method. The negative electrode for a lithium secondary battery is formed by applying the graphite paste on a current collector and integrating the paste with the collector. A lithium secondary battery is provided with the negative electrode for a lithium secondary battery and a positive electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3305995

[Date of registration] 10.05.2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-236809

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
4/04		4/04	A
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 8 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-331007	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月14日	(72) 発明者	石井 義人 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立 化成工業株式会社山崎工場内
(31) 優先権主張番号	特願平8-348406	(72) 発明者	西田 達也 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立 化成工業株式会社山崎工場内
(32) 優先日	平8(1996)12月26日	(72) 発明者	藤田 淳 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立 化成工業株式会社山崎工場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦
		最終頁に続く	

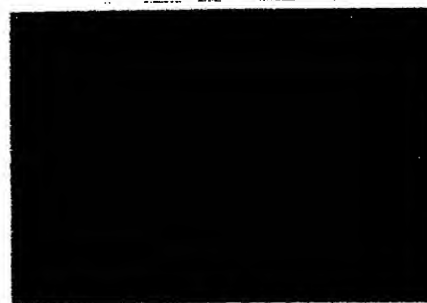
(54) 【発明の名称】 黒鉛粒子及びその製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウム二次電池に好適な黒鉛粒子の製造法およびこの黒鉛粒子を用いたリチウム二次電池用負極並びにリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 $10^2 \sim 10^6 \text{ \AA}$ の範囲の大きさの細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.4 \sim 2.0 \text{ cc/g}$ である黒鉛粒子、 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の範囲の大きさの細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.08 \sim 0.4 \text{ cc/g}$ である黒鉛粒子、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量% 添加して混合し、焼成した後粉砕することを特徴とする前記黒鉛粒子の製造法、前記黒鉛粒子若しくは前記の方法で製造された黒鉛粒子のいずれかに有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペースト、この黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極並びにこのリチウム二次電池用負極と正極とを有してなるリチウム二次電池。

図面代用写真



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $10^2 \sim 10^6 \text{ \AA}$ の範囲の大きさの細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.4 \sim 2.0 \text{ cc/g}$ である黒鉛粒子。

【請求項2】 扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる請求項1記載の黒鉛粒子。

【請求項3】 黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項1又は2記載の黒鉛粒子。

【請求項4】 比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1、2又は3記載の黒鉛粒子。

【請求項5】 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の範囲の大きさの細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.08 \sim 0.4 \text{ cc/g}$ である黒鉛粒子。

【請求項6】 扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる請求項5記載の黒鉛粒子。

【請求項7】 黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項5又は6記載の黒鉛粒子。

【請求項8】 比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項5、6又は7記載の黒鉛粒子。

【請求項9】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量%添加して混合し、焼成した後粉碎することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の黒鉛粒子の製造法。

【請求項10】 請求項1～8記載の黒鉛粒子若しくは請求項9の方法で製造された黒鉛粒子のいずれかに有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペースト。

【請求項11】 請求項10記載の黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極。

【請求項12】 請求項11記載のリチウム二次電池用負極と正極とを有してなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な黒鉛粒子及びその製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るための黒鉛粒子及びその製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極並びにリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の黒鉛粒子としては、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子などがある。これらの黒鉛粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストと

し、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】 しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、 c 軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいために、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生する c 軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題がある。そこで、リチウム二次電池のサイクル特性が向上できる黒鉛粒子が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 請求項1及び5に記載の発明は、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項2、3、6及び7に記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項4及び8記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。

【0005】 請求項9記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適な黒鉛粒子の製造法を提供するものである。請求項10記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適な黒鉛ペーストを提供するものである。請求項11記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項12記載の発明は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さいリチウム二次電池を提供するものである。

【0006】

【発明を解決するための手段】 本発明は、 $10^2 \sim 10^6 \text{ \AA}$ の範囲の大きさの細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.4 \sim 2.0 \text{ cc/g}$ である黒鉛粒子に関する。また本発明は、 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の範囲の大きさの細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.08 \sim 0.4 \text{ cc/g}$ である黒鉛粒子に関する。また本発明は、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合

させてなる前記黒鉛粒子に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である黒鉛粒子に関する。また本発明は、比表面積が $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である前記黒鉛粒子に関する。

【0007】また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することを特徴とする前記黒鉛粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子若しくは前記の方法で製造された黒鉛粒子のいずれかに有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペーストに関する。また本発明は、前記の黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極に関する。さらに本発明は、前記のリチウム二次電池用負極と正極とを有してなるリチウム二次電池に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粒子は、2つの観点からその細孔体積に特徴を有するものである。第1には、 $10^2\sim 10^6\text{ \AA}$ の範囲の細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり、 $0.4\sim 2.0\text{ cc/g}$ であることを特徴とする。該黒鉛粒子を負極に使用すると、充電・放電にともなう電極の膨張・収縮を黒鉛粒子の細孔が吸収するため、電極内部の破壊が抑えられ、その結果得られるリチウム二次電池のサイクル特性を向上させることができる。 $10^2\sim 10^6\text{ \AA}$ の範囲の細孔の細孔体積は、 $0.4\sim 1.5\text{ cc/g}$ の範囲であることがより好ましく、 $0.6\sim 1.2\text{ cc/g}$ の範囲であることがさらに好ましい。全細孔体積が、 0.4 cc/g 未満ではサイクル特性が低下し、 2.0 cc/g を超えると黒鉛粒子と集電体とを一体化する際に使用する結着剤を多く必要となり、作成するリチウム二次電池の容量が低下する問題がある。前記細孔体積は、水銀圧入法による細孔径分布測定により求めることができる。細孔の大きさもまた水銀圧入法による細孔径分布測定により知ることができる。

【0009】第2には、 $1\times 10^2\sim 2\times 10^4\text{ \AA}$ の範囲の細孔の細孔体積が、黒鉛粒子重量当たり $0.08\sim 0.4\text{ cc/g}$ であることを特徴とする。該黒鉛粒子を負極に使用すると、充電・放電にともなう電極の膨張・収縮を黒鉛粒子の細孔が吸収するため、電極内部の破壊が抑えられ、その結果得られるリチウム二次電池のサイクル特性を向上させることができる。 $1\times 10^2\sim 2\times 10^4\text{ \AA}$ の範囲の細孔体積は、 $0.1\sim 0.3\text{ cc/g}$ であることがより好ましい。この大きさの範囲の細孔体積が、 0.08 cc/g 未満ではサイクル特性が低下し 0.4 cc/g を超えると黒鉛粒子と集電体とを一体化する際に使用する結着剤を多く必要となり、作成するリチウム二次電池の容量が低下する問題がある。この範囲の細孔体積もまた水銀圧入法による細孔径分布測定により求めることができる。

【0010】また、本発明の黒鉛粒子は、扁平状の粒子

を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させたものが好ましい。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえることなく集合している状態をいう。

【0011】この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子が、タール、ピッチ等のバインダーを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはいるが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましい。個々の扁平状の粒子の大きさとしては、粒径で $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の $2/3$ 以下であることが好ましい。

【0012】該黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛粒子が配向し難く、かつ、電解液との濡れ性が向上し、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。なお、図1に上記黒鉛粒子の一例の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。図1において、(a)は本発明になる黒鉛粒子の外表面の走査型電子顕微鏡写真、(b)は黒鉛粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a)においては、細かな鱗片状の黒鉛粒子が数多く、それらの粒子の配向面を非平行にして結合し、黒鉛粒子を形成している様子が観察できる。

【0013】またアスペクト比が5以下である黒鉛粒子は、集電体上で粒子が配向し難い傾向があり、上記と同様にリチウムを吸蔵・放出し易くなるので好ましい。アスペクト比は $1.2\sim 5$ であることがより好ましい。アスペクト比が 1.2 未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、導電性が低下する傾向にある。同様の理由で、さらに好ましい範囲の下限は 1.3 以上である。また、さらに好ましい範囲の上限は、 3 以下であり、アスペクト比がこれより大きくなると、急速充放電特性が低下し易くなる傾向がある。従って、特に好ましいアスペクト比は $1.3\sim 3$ である。

【0014】なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 A/B で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に100個の黒鉛粒子を選択し、 A/B を測定し、その平均値をとったものである。

また、アスペクト比が5以下である黒鉛粒子の構造としては、より小さい黒鉛粒子の集合体又は結合体であることが好ましく、前記の、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を用いることがより好ましい。

【0015】また、本発明の黒鉛粒子は、比表面積が $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とされる。該黒鉛粒子を負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができ、また、第一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向にあり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの結着剤が必要になる傾向にある。得られるリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性等がさらに良好な点から、比表面積は、 $1.5\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ であることが極めて好ましい。比表面積の測定は、BET法(窒素ガス吸着法)などの既知の方法をとることができる。

【0016】さらに、本発明で用いる各黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.38 \AA 以下が好ましく、 $3.37\sim 3.35\text{ \AA}$ の範囲がより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が 3.38 \AA を超えると放電容量が小さくなる傾向がある。 c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 500 \AA 以上が好ましく、 $1000\sim 100000\text{ \AA}$ であることがより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が小さくなるか c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ が大きくなると、放電容量が大きくなる傾向がある。

【0017】本発明の黒鉛粒子の製造法に特に制限はないが、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1\sim 50$ 重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することによりまず黒鉛粒子を得ることが好ましい。ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、粘度を調整した後、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化してリチウム二次電池用負極とすることができる。

【0018】黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0019】さらに黒鉛化触媒としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素または硼素の炭化物または酸化物が好まし

い。これらの黒鉛化触媒の添加量は、得られる黒鉛粒子に対して好ましくは $1\sim 50$ 重量%、より好ましくは $5\sim 40$ 重量%の範囲、さらに好ましくは $5\sim 30$ 重量%の範囲とされ、 1 重量%未満であると黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり黒鉛の結晶の発達が悪くなる傾向にあり、一方 50 重量%を超えると均一に混合することが困難で作業性が悪くなる傾向にある。

【0020】バインダとしては、例えば、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、扁平状の黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、 $5\sim 80$ 重量%添加することが好ましく、 $10\sim 80$ 重量%添加することがより好ましく、 $15\sim 80$ 重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易いという傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行われるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、 $50\sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、 $20\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0021】次に上記の混合物を焼成し、黒鉛化処理を行う。なお、この処理の前に上記混合物を所定形状に成形しても良い。さらに、成形後、黒鉛化前に粉砕し、粒径を調整した後、黒鉛化を行っても良い。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス雰囲気中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、 2000°C 以上が好ましく、 2500°C 以上であることがより好ましく、 $2800^\circ\text{C}\sim 3200^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があると共に添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が、作製する黒鉛粒子中に残存すると、放電容量が低下する。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0022】次に、得られた黒鉛化物を粉砕することが好ましい。黒鉛化物の粉砕方法は、特に制限はないが、例えばジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法をとることができる。粉砕後の粒径は、平均粒径が $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径が大きくなりすぎる場合は作製する電極の表面に凹凸ができ易くなる傾向がある。なお、本発明において平均粒径は、レーザー一回折粒度分布計により測定することができる。

【0023】以上に示す工程を経ることにより、本発明の黒鉛粒子を得ることができる。得られた前記黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤を含む材料を混合して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エ

チレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。本発明においてイオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。これらの中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0024】有機系結着剤の含有量は、黒鉛粉末と有機系結着剤との混合物に対して、3～20重量%用いることが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、N-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、混合物に対して、30～70重量%用いられることが好ましい。

【0025】集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせで一体化してもよい。このようにして得られた負極はリチウムイオン二次電池やリチウムポリマ二次電池等のリチウム二次電池の負極として用いられる。例えば、リチウムイオン二次電池においては、セパレータを介して正極を対向して配置し、かつ電解液を注入する。本発明によれば、従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池に比較して、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ不可逆容量が小さいリチウム二次電池を作製することができる。

【0026】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に、ポリフッ化ビニリデン等の高分子固体電解質に溶解又は含有させたいわゆる有機電解液を使用することができる。

【0027】液体の電解液を使用する場合に用いられるセパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図2に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図2に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2が、ポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ね合わせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負

極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶7へ固定されている。

【0028】

【実施例】

実施例1

平均粒径が $5\mu\text{m}$ のコークス粉末40重量部、タービッチ25重量部、平均粒径が $48\mu\text{m}$ の炭化ケイ素5重量部及びコールタール20重量部を混合し、 200°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成した後粉碎し、平均粒径が $30\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を作製した。得られた黒鉛粒子を水銀圧入法による細孔径分布測定（島津ポアサイザー9320形使用）を行った結果、 $10^2\sim 10^6\text{\AA}$ の範囲に細孔を有し、黒鉛粒子重量当たりの全細孔体積は、 0.6cc/g であった。また、 $1\times 10^2\sim 2\times 10^4\text{\AA}$ の範囲の細孔体積は、黒鉛粒子重量当たり 0.20cc/g であった。また得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1.5であり、黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.362\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。さらに、得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

【0029】次いで得られた黒鉛粒子90重量%に、N-メチル2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン（PVDF）を固形分で10重量%加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストを厚さが $10\mu\text{m}$ の圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥して、面圧 490MPa （ $0.5\text{トン}/\text{cm}^2$ ）の圧力で圧縮成形し、試料電極とした。黒鉛粒子層の厚さは $90\mu\text{m}$ 及び密度は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ とした。作製した試料電極を3端子法による定電流充放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。図3はリチウム二次電池の概略図であり、試料電極の評価は図3に示すようにガラスセル9に、電解液10として LiPF_6 をエチレンカーボネート（EC）及びジメチルカーボネート（DMC）（ECとDMCは体積比で1：1）の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極11、セパレータ12及び対極13を積層して配置し、さらに参照極14を上部から吊るしてリチウム二次電池を作製して行った。なお、対極13及び参照極14には金属リチウムを使用し、セパレータ4にはポリエチレン微孔膜を使用した。得られたリチウム二次電池を用いて試料電極11と対極13の間に、試料電極の面積に対して、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で 5mV （ Vvs. Li/Li^+ ）まで充電し、 1V （ Vvs. Li/Li^+ ）まで放電する試験を繰り返した。表1にサイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、放電容量及び30サイクル

目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。

【0030】実施例2

平均粒径が $20\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、ピッチ20重量部、平均粒径が $48\mu\text{m}$ の炭化ケイ素7重量部及びコークス10重量部を混合し、 200°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成した後粉碎し、平均粒径が $30\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子を水銀圧入法による細孔径分布測定（島津ポアサイザー9320形使用）を行った結果、 $10^2\sim 10^6\text{\AA}$ の範囲に細孔を有し、黒鉛粒子重量当りの全細孔体積は、 1.5cc/g であった。また、 $1\times 10^2\sim 2\times 10^4\text{\AA}$ の範囲の細孔体積は、黒鉛粒子重量当たり 0.13cc/g であった。また得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、2.3であり、黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.361\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。さらに得られた黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。以下実施例1と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、放電容量及び30サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。

【0031】比較例1

メソカーボンマイクロピーズ（川崎製鉄（株）製、商品名KMFC）を窒素雰囲気中で 2800°C で焼成し、平均粒径が $25\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子を水銀圧入法による細孔径分布測定（島津ポアサイザー9320形使用）を行った結果、 $10^2\sim 10^6\text{\AA}$ の範囲に細孔を有し、黒鉛粒子重量当りの全細孔体積は、 0.35cc/g であった。また、 $1\times 10^2\sim 2\times 10^4\text{\AA}$ の範囲の細孔体積は、黒鉛粒子重量当たり 0.06cc/g であつ

表 1

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
1サイクル目充電容量 (mAh/g)	392	380	321	384
1サイクル目放電容量 (mAh/g)	353	345	288	338
30サイクル目放電容量 (mAh/g)	346	338	159	286

【0034】表1に示されるように、本発明の黒鉛粒子を用いて得られたリチウム二次電池は、高容量でサイクル特性に優れることが明らかである。

た。また得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1であり、黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.378\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 500\AA であった。以下実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、放電容量及び30サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。

【0032】比較例2

平均粒径が $5\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、ピッチ10重量部、平均粒径が $65\mu\text{m}$ の酸化鉄30重量部及びコークス20重量部を混合し、 200°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成した後粉碎し、平均粒径が $15\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子を水銀圧入法による細孔径分布測定（島津ポアサイザー9320形使用）を行った結果、 $10^2\sim 10^6\text{\AA}$ の範囲に細孔を有し、黒鉛粒子重量当りの全細孔体積は、 2.1cc/g であった。また、 $1\times 10^2\sim 2\times 10^4\text{\AA}$ の範囲の細孔体積は、黒鉛粒子重量当たり 0.42cc/g であった。また得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、2.8であり、黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $8.3\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.365\AA 及び結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。以下、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行った。表1に1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの充電容量、放電容量及び30サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当りの放電容量を示す。

【0033】

【表1】

【0035】

【発明の効果】請求項1及び5に記載の黒鉛粒子は、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なものであ

る。請求項2、3、6及び7に記載の黒鉛粒子は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なものである。請求項4及び8記載の黒鉛粒子は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適なものである。

【0036】請求項9記載の黒鉛粒子の製造法によれば、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適なものである。請求項10記載の黒鉛ペーストは、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適なものである。請求項11記載のリチウム二次電池用負極は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さく、リチウム二次電池に好適なものである。請求項12記載のリチウム二次電池は、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ第一サイクル目の不可逆容量が小さいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、(a)は粒子の外表面の写真、(b)は粒子

の断面の写真である。

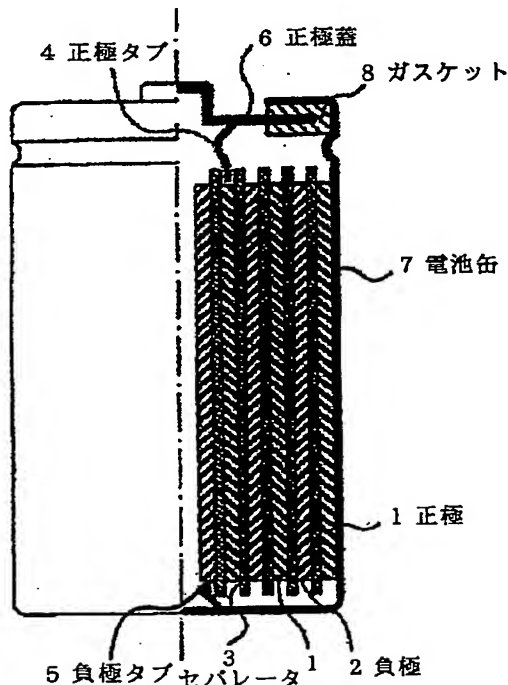
【図2】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図である。

【図3】本発明の実施例で、充放電特性及び不可逆容量の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

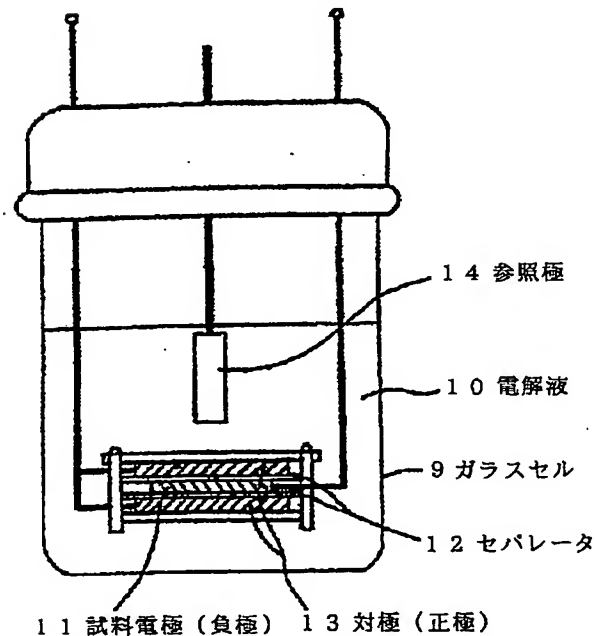
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガasket
- 9 ガラスセル
- 10 電解液
- 11 試料電極 (負極)
- 12 セパレータ
- 13 対極 (正極)
- 14 参照極

【図2】



【図3】

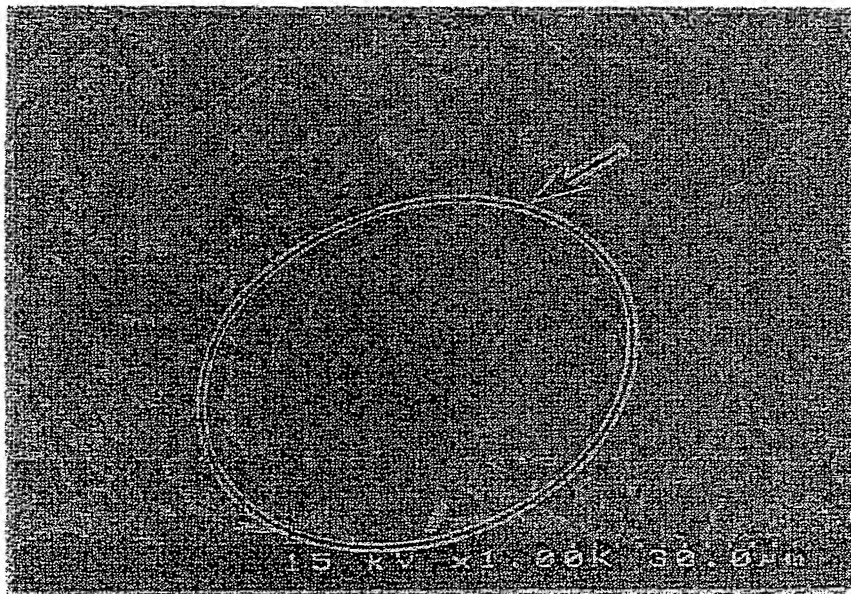


【図1】

図面代用写真



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 山田 和夫

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)